

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-104634

(43)Date of publication of application : 21.04.1989

(51)Int.Cl.

C08J 9/22
C08J 9/28
C08J 9/28
C08J 9/32
// D06N 3/14

(21)Application number : 62-262323

(71)Applicant : DAI ICHI KOGYO SEYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.1987

(72)Inventor : DOI TAKESHI
SUGIMOTO TADAYUKI

(54) PRODUCTION OF POLYURETHANE FOAM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled foam useful as soft artificial leather having excellent feeling, by treating a composition containing a heat-sensitive coagulable polyurethane emulsion and thermally expandable plastic microballoons as essential components with water or steam at a specific temperature.

CONSTITUTION: The aimed foam obtained by treating a heat-sensitive and thermally expandable polyurethane composition containing (A) a heat-sensitive coagulable polyurethane emulsion and (B) thermally expandable plastic microballoons as essential constituent components with water or steam at 40W190° C. Furthermore, the component (A) is preferably a nonionic polyurethane emulsion containing a nonionic surfactant having 35W95° C cloud point as an emulsifying agent and the component (B) is preferably micro-cellular spheres prepared by encapsulating isobutane as an expanding agent in vinylidene chloride.acrylonitrile copolymer as a shell.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-60260

(24)(44)公告日 平成6年(1994)8月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 9/28	1 0 2	7310-4F		
	C F F	7310-4F		
9/30	C F F	7310-4F		
9/32	C F F	7310-4F		
D 0 6 N 3/14	D A F	8016-4F		

発明の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願昭62-262323

(22)出願日 昭和62年(1987)10月16日

(65)公開番号 特開平1-104634

(43)公開日 平成1年(1989)4月21日

(71)出願人 999999999

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72)発明者 土居 猛

滋賀県近江八幡市中小森町89-14

(72)発明者 杉本 忠之

京都府京都市左京区北白川山ノ元町60

審査官 鴨野 研一

(56)参考文献 特開 昭59-108041(JP,A)

特開 昭61-98845(JP,A)

特開 昭52-119697(JP,A)

特開 昭58-107395(JP,A)

(54)【発明の名称】 ポリウレタン発泡体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】感熱凝固性ポリウレタンエマルジョン及び熱膨張性プラスチックマイクロバルーンを必須構成成分とする感熱凝固性及び熱膨張性ポリウレタンエマルジョン組成物を40℃～190℃の水又は水蒸気中で処理するにおいて、

感熱凝固性ポリウレタンエマルジョンが疎水性のポリウレタン樹脂100重量部に対し、曇点35～95℃の非イオン界面活性剤2～30重量部を乳化剤とする非イオン性ポリウレタンエマルジョンであり、

熱膨張性プラスチックマイクロバルーンが感熱凝固性ポリウレタンエマルジョンの固形分100重量部に対し、1～100重量部であることを特徴とするポリウレタン発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

(発明の利用分野)

本発明は、ポリウレタン発泡体の製造方法、更に詳しくは、ポリウレタンエマルジョンから、柔軟で風合の優れたポリウレタン発泡体、特に人工皮革用のポリウレタン発泡体を製造する方法に関する。

(従来の技術とその問題点)

【従来の技術】

従来公知のポリウレタン発泡体の製造方法は、ポリウレタン樹脂の有機溶媒溶液による湿式凝固法であって、ポリウレタン樹脂に対し非溶媒で、かつ有機溶媒と相溶性のある凝固液(通常は水)中通して凝固させ、次いで水洗、乾燥させることにより、多孔質の発泡体を形成させるものである。

【従来の技術の問題点】

以上の湿式凝固法による発泡体は、スエード調の独特の

風合を与えるため、特に高級人工皮革分野において常用される唯一の方法となっている。しかしながら、本湿式凝固法は、生産機及び周辺付帯設備に加え、かつ公害防止の見地から水中に溶出する有機溶媒の回収装置が不可欠であり、これらの理由から巨額の設備投資が必要である。

近年、有機溶媒を含有しない、ポリウレタンエマルジョンの人工皮革分野への応用が検討されており、例えば、ポリウレタンエマルジョンに起泡剤、増粘剤を加え、機械的に発泡させて得た発泡液を基布にコーティングし、乾燥させる方法；ポリウレタンエマルジョンに化学発泡剤及び感熱凝固剤を加え、これを用いて基布をディッピング処理後、乾燥させる方法等が知られている。

しかし、前者では、泡の安定性を保つため、一定の増粘が必要であり、従って加工方法がコーティング法に限定される結果、基布への適度な含浸が行なわれない。また後者は、通常の化学発泡剤の発泡温度とウレタンエマルジョンの凝固温度とのバランスがとりにくい関係で、安定かつ均一な構造を得るのが困難であるため、未だ工業的製造法としては確立していない。

(発明の目的)

以上の状況に鑑み、本発明は、有機溶媒を含有しない、ポリウレタンエマルジョンを用い人工皮革分野への応用に適した、ポリウレタン発泡体を製造する方法を提供するのを目的とする。

(目的達成のための手段)

[概要]

本発明者らは、有機溶媒を含有しない、ポリウレタンエマルジョンを用い人工皮革分野への応用に適した、ポリウレタン発泡体を製造する方法につき検討を加えた結果、機械的発泡させることなく、安定、且つ均一な泡構造を形成せしめることに成功した。

即ち、本発明は、感熱凝固性ポリウレタンエマルジョン及び熱膨張性プラスチックマイクロバルーンを必須構成成分とする感熱凝固性及び熱膨張性ポリウレタンエマルジョン組成物を、40℃～190℃の水又は、水蒸気中で処理することを特徴とするポリウレタン発泡体の製造方法である。

[感熱凝固性ポリウレタンエマルジョン]

本発明の感熱凝固性ポリウレタンエマルジョンは、疎水性のポリウレタン樹脂100重量部に対し、曇点35～95℃の非イオン界面活性剤2～30重量部を乳化剤とする非イオン性ポリウレタンエマルジョンであり、場合により0.5～10重量部の感熱凝固剤を含む。この非イオン性ポリウレタンエマルジョンの製造方法は、特に限定されるものではなく、疎水性のポリウレタン樹脂に、非イオン界面活性剤を添加し、強制的に乳化分散させる方法；遊離イソシアネート基を含有する疎水性ウレタンプレポリマーを非イオン性乳化剤の存在下、水中に分散後、ポリアミン化合物により、鎖伸張させる方法；等が挙げら

れるが、特願昭62-174376号の方法によるものが、特に好ましい。

本発明に用いる非イオン界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル型、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル型、ポリオキシエチレンプロピレンエーテル型、高級アルコールポリエチレングリコールエーテル型、脂肪族ポリエチレングリコールエーテル型、ポリオキシエチレンアリールフェノールエーテル型等の曇点35～95℃のものであり35℃以下及び95℃以上のものでは、安定なウレタンエマルジョンが得られないか又は本発明の目的である均一な発泡体を形成しない。

非イオン界面活性剤の添加量は、ポリウレタン樹脂100重量部に対し、2～30重量部が適当であり、2重量部以下では、安定なエマルジョンが得られず、30重量部以上では、得られた発泡体の性能が不十分である。

本発明の非イオン性ポリウレタンエマルジョンは、それ自体非イオン界面活性剤の曇点に起因する感熱凝固性を有するが、必要により感熱凝固剤を添加し、所望の感熱凝固温度に調整する。本発明のエマルジョンの好適な感熱凝固温度は、35～100℃である。ここに、場合により添加される感熱凝固剤としては、セルロースメチルエーテル、ポリビニルメチルエーテルのようなメチルエーテル基を有する化合物、ポリメチルシロキサン系化合物、珪弗化ナトリウム及びカリウム、硝酸、硫酸、塩酸のアンモニウム塩、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、ニッケル、バリウム及びアルミニウムの如き多価金属の可溶性塩類等の公知物質を使用できる。

[熱膨張性プラスチックマイクロバルーン]

本発明に用いる熱膨張性プラスチックマイクロバルーンとは、熱可塑性樹脂を殻とし、膨張剤として、特定の沸点を有する有機化合物を内包、カプセル化した、5～30μmの大きさの微小中空球体であって、加熱によりプラスチックの外殻が軟化し、内包された有機化合物がガス化して膨張し、通常50倍程度の体積まで膨張する。この種のマイクロバルーンとしては、例えば塩化ビニリデン・アクリロニトリルコポリマーを殻として、イソブタンを内包、カプセル化したもの等が挙げられる。ポリマー種、殻の厚み、バルーンの直径等により、膨張開始温度及び最高膨張点が異った、微粉状又は含水ケーキ状の各種グレードがあり、ポリウレタンエマルジョンの感熱凝固温度及び水又は水蒸気による処理浴温度との関係で適当選択することができる。この場合、マイクロバルーンの膨張開始温度は、少なくともポリウレタンエマルジョンの感熱凝固温度と同等か、やや高目であることが望ましい。感熱凝固温度より著しく低い、高すぎると所望の発泡体が得られない。

感熱凝固性ポリウレタンエマルジョンと熱膨張性プラスチックマイクロバルーンの混合は、容易である。マイクロバルーンの添加量は、目的とする発泡体の発泡倍率、エマルジョンの感熱凝固温度、処理浴条件等により、感

熱凝固性ポリウレタンエマルジョンの固形分100重量部に対し、1～100重量部、好ましくは2～50重量部である。

上記感熱凝固性及び熱膨張性ポリウレタンエマルジョン組成物には、メチロールメラミン系、アジリジン系、エポキシ系、ブロックイソシアネート系等の架橋剤、水分散性顔料等の着色剤、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の充填剤、ポリビニルアルコール等の増粘剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤等の老化防止剤、その他通常使用される各種の添加剤を所望に応じ添加してもよい。また、感熱凝固性を有する他の水系樹脂、例えば天然ゴム、合成ゴムテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体エマルジョン、アクリル酸エステルエマルジョン及び所望により感熱凝固性を阻害しない他の水系樹脂の添加も可能である。

〔発泡処理〕

本発明の感熱凝固性及び熱膨張性のポリウレタンエマルジョン組成物は、40～190℃の水又は水蒸気中で、処理することにより、瞬時に凝固及び発泡してポリウレタン発泡体を形成する。通常、本エマルジョン組成物は、不織布、起毛布等の基布に含浸又は塗布し、上記温～熱水に浸漬するか熱水蒸気中を通過させることにより、繊維組織間に感熱凝固した発泡体をブロック状に形成させることができる。処理浴の温度は、エマルジョン組成物の感熱凝固温度により異なるが、少なくとも感熱凝固温度より、10℃以上高くすることが必要であり、通常80℃以上の熱水又は熱水蒸気処理が好適である。ここに熱水蒸気処理は、通常の加圧蒸気（0～6 Kg/cm²）処理及び170～190℃の過熱蒸気処理を含む。処理時間は、通常数秒～数分間で充分である。処理後、要すれば、余剰の水分を絞り、80～120℃で、乾熱乾燥させる。

処理浴の温度が、エマルジョン組成物の感熱凝固温度と同等以下では、充分な発泡凝固物が生成しないか又は全く凝固せずに温熱水中に溶出する。また、本発明のエマルジョン組成物を含浸又は塗布後乾熱乾燥しても、処理温度に拘らず所望の発泡体は得られない。因に、温～熱水又は熱水蒸気処理によってのみ何故目的とする発泡体が得られるのかという理由は今のところ定かでないが、乾熱下ではウレタンエマルジョンの強固な凝固皮膜が形成されるのに対し、湿熱状態下では皮膜強度が適当で、マイクロバルーンの熱膨張を阻害しないことが一因であろう。

〔作用〕

本発明の方法により形成されるポリウレタン発泡体は、従来の湿式凝固法と同等以上の優れた風合を有し、且つ有機溶媒を全く含有しないプロセスであるため、環境汚染もなくトータルコストの低い優れた工業的製造方法を提供するものである。

以上要するに、本発明のポリウレタン発泡体の製造方法は、言わば水系ウレタン樹脂による湿式凝固法と呼べる

方法であり、従来、溶剤系ポリウレタン樹脂による湿式凝固法以外では、不可能とされていた、高級人工皮革用にも適用できる画期的なものである。

本発明によるポリウレタン発泡体は、上記、人工皮革用途の他、合成皮革の基布及び中間層として、衣料あるいは、靴、かばん、壁装材等の非衣料分野への用途展開が可能である。

（実施例）

以下、本発明の詳細及び効果を参考例、実施例及び比較例をもってより具体的に説明するが、例示は当然説明用のものであって、発明思想の限定を意図したものではない。

参考例1. 感熱凝固性ポリウレタンエマルジョンの調製；

ポリブチレンアジペートジオール（平均分子量1,000）180部、ポリオキシエチレンプロピレンランダム共重合グリコール（平均分子量3,400、オキシエチレン鎖含有量80wt%）20部、1,4-ブタンジオール3.8部、トリメチロールプロパン3.8部及びメチルエチルケトン143.8部の混合物にジンクロヘキシルメタンジイソシアネート79.9部を加え、75℃で90分反応し遊離イソシアネート基含有量1.03%のウレタンポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。この溶液に、ジスチレン化フェノールのエチレンオキサイド付加物であるポリオキシエチレンアリアルフェノールエーテル型非イオン界面活性剤（HLB 15、曇点86.2℃）14.4部を添加し混合後、水301.9部を加えて乳化分散させ、これにエチレンジアミンの5%水溶液42.4部を添加、60分間攪拌後、エバポレーターにて減圧下40～50℃でメチルエチルケトンを留去し、平均粒子径1.2μm、固形分約43%の乳白色のウレタン樹脂エマルジョンを得た。このエマルジョンの感熱凝固温度は、80～85℃であった。

参考例2. 感熱凝固性ポリウレタンエマルジョンの調製；

参考例1のポリオキシエチレンアリアルフェノールエーテル型非イオン界面活性剤（HLB 15、曇点86.2℃）をポリオキシエチレンアリアルフェノールエーテル型非イオン界面活性剤（HLB 13、曇点64.5℃）に変えた以外は、全く参考例1と同様に操作し、平均粒子径1.5μm、固形分約49.5%の乳白色のウレタン樹脂エマルジョンを得た。このエマルジョンの感熱凝固温度は60～65℃であった。

参考例3. 感熱凝固性ポリウレタンエマルジョンの調製；

参考例2のウレタン樹脂エマルジョン100重量部に、25%硫酸マグネシウム水溶液10重量部を添加し、固形分約47.5%の乳白色のエマルジョンを得た。このエマルジョンの感熱凝固温度は、50～55℃であった。

参考例4. 感熱凝固性ポリウレタンエマルジョンの調製；

ポリオキシテトラメチレングリコール（平均分子量1,000）180部、ポリエチレングリコール（平均分子量600）14.8部、ポリオキシエチレン・プロピレンランダム共重合グリコール（平均分子量3,400）14.8部、1,4-ブタンジオール3.0部、トリメチロールプロパン5.1部及びメチルエチルケトン147.6部の混合物にジフェニルメタンジイソシアネート77.5部を加え、75℃で60分反応し遊離イソシアネート基含有量0.36%のウレタンポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。この溶液に、ジスチレン化フェノールのエチレンオキサイド付加物であるポリオキシエチレンアリアルフェノールエーテル型非イオン界面活性剤（HLB 13、曇点64.5℃）14.8部、ジスチレン化フェノールのエチレンオキサイド付加物であるポリオキシエチレンアリアルフェノールエーテル型非イオン界面活性剤（HLB 15、曇点86.2℃）14.8部、水324.7部を加えて乳化後、エチレンジアミンの5%水溶液15.2部を添加、60分攪拌後、溶媒を留去し、平均粒子径1.2 μ m、固形分約50%の乳化色のウレタン樹脂エマルジョン

を得た。このエマルジョンの感熱凝固温度は、70～75℃であった。

参考例5.

参考例4のウレタン樹脂エマルジョン100重量部に、ポリメチルシロキサン系感熱凝固剤（東芝シリコン社製TPA-1380）5重量部を添加し、固形分約49%の乳白色のエマルジョンを得た。このエマルジョンの感熱凝固温度は、約50℃であった。

実施例1～13. 感熱凝固性及び熱膨張性ポリウレタンエマルジョン組成物の調製；

参考例1～5の感熱凝固性ポリウレタンエマルジョンに、塩化ビニリデン・アクリロニトリルコポリマーを殻とし、膨張剤としてイソブタンを内包カプセル化した熱膨張性プラスチックマイクロバルーン（エクспанセル社製、エクспанセルDU#551：膨張温度100～140℃及びエクспанセルWU#642：膨張温度90～120℃）を、第1表の如く配合し、本発明の感熱凝固性及び熱膨張性ポリウレタンエマルジョンを調製した。

第 1 表

実施例	感熱凝固性ポリウレタンエマルジョン	熱膨張性マイクロバルーン
1	100 重量部 (参考例 1 のエマルジョン)	0.98 重量部 (エクспанセルDU #551)
2	" (")	2.45 " (")
3	" (")	4.90 " (")
4	" (")	9.80 " (")
5	" (参考例 2 のエマルジョン)	2.475 " (")
6	" (")	" " (エクспанセルWU #642)
7	" (参考例 3 のエマルジョン)	2.375 " (エクспанセルDU #551)
8	" (")	" " (エクспанセルWU #642)
9	" (参考例 4 のエマルジョン)	5.0 " (エクспанセルDU #551)
10	" (")	10.0 " (")
11	" (")	5.0 " (")
12	" (参考例 5 のエマルジョン)	5.0 " (エクспанセルWU #642)
13	" (")	20.0 " "

実施例14~26. 不織布の含浸処理 ;

実施例 1~13の感熱凝固性及び熱膨張性ポリウレタンエマルジョン組成物に、ポリエステル不織布 (旭化成工業(株)製、スパンボンドE-1040) を浸漬し、マンダルにて70%に搾った。次いで、含浸布を95~100℃の熱水中に1分間浸漬し、発泡、凝固させた後、余剰の水を遠心脱水し100℃で5分間乾熱乾燥した。乾燥後の含浸処理不織布 (固形分付着量約35%) は、いずれも柔軟な発泡シート状物となり、シート厚は、処理前の約3~5倍となった。

比較例 1.

実施例 1~13の感熱凝固性及び熱膨張性ポリウレタンエマルジョン組成物に、ポリエステル不織布 (旭化成工業(株)製、スパンボンドE-1040) を含浸、マンダルにて、70%に搾った。次で 80℃100℃、120℃、140℃、160

℃及び180℃の各オープン中にて、1~10分乾熱乾燥した。

乾燥時間の長短に拘らず、乾燥後の含浸処理布は、いずれも固い紙様のシート状物となり、シート厚は、処理前の約1.0~1.5倍で殆んど発泡が認められなかった。

比較例 2.

実施例 1~4の感熱凝固性及び熱膨張性ポリウレタンエマルジョン組成物に、ポリエテル不織布を浸漬し、マンダルにて70%に搾った後、80℃及び60℃の熱水中に浸漬した。

80℃では、徐々に凝固物が生成したが、殆んど不織布に固着しなかった。また60℃では、熱水中にエマルジョンが溶出しただけであった。

実施例27.

実施例12の感熱凝固性及び熱膨張性ポリウレタンエマル

ジョン組成物に、ポリエステル不織布を浸漬し、マンダ
ルにて70%に搾り、次いで80℃及び60℃の熱水に2分間
浸漬した。余剰の水を除去後100℃で乾燥した。80℃
熱水処理したものは、約3倍のシート厚に、60℃熱水処
理したものは、約2倍のシート厚に夫々発泡した。

実施例28.

実施例1～4の感熱凝固性及び熱膨張性ポリウレタンエ
マルジョン組成物に、ポリエステル不織布を含浸、マン
ダルにて、70%に搾った。次いで、140～150℃の過熱蒸

気を用いて1分間連続蒸熱した。乾熱乾燥後の含浸処理
不織布は、いずれも柔軟な発泡シート状物となり、シー
ト厚は、処理前の約4～6倍に発泡した。

(発明の効果)

以上説明した通り、本発明は、従来の湿式凝固法と同等
以上の優れた風合を有し、かつトータルコストが低く、
しかも有機溶媒を全く使用しないため環境汚染の恐れ
のないポリウレタン発泡体を工業的に生産する方法を提
供しうることにより関連産業に寄与しう。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.